



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 43 882 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 23 C 22/18**

②1 Aktenzeichen: P 44 43 882.6  
②2 Anmeldetag: 9. 12. 94  
④3 Offenlegungstag: 13. 6. 96

DE 44 43 882 A 1

⑦1 Anmelder:  
Metalgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Wendel, Thomas, 65824 Schwalbach, DE;  
Wietzoreck, Hardy, 65934 Frankfurt, DE; Bittner,  
Klaus, 60385 Frankfurt, DE; Hülsmann, Helmut, 57223  
Kreuztal, DE; Schiefer, Peter, 60322 Frankfurt, DE;  
Schinzel, Marcus, 61462 Königstein, DE

⑤4 Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Metalloberflächen

⑤7 Das Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen sieht vor, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente ist, 0,5 bis 8 g/l Nickel  
2 bis 20 g/l Mangan  
18 bis 170 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )  
enthält und einen S-Wert von 0,4 bis 0,8 aufweist, in der Weise zu benetzen, daß nach dem unmittelbar anschließenden Aufrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup> resultiert. Die Phosphatierungslösung enthält im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen notwendigerweise 0,5 bis 5 g/l Zink. Im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen ist ein Zinkgehalt nicht erforderlich, vorzugsweise ist sie zinkfrei.  
Das erfindungsgemäße Verfahren findet mit besonderem Vorteil Anwendung auf die Phosphatierung von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband.

DE 44 43 882 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen durch Benetzen mit einer zweiwertigen Kationen- und Phosphat enthaltenden Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms.

In der metallverarbeitenden Industrie wird in großem Umfang das Verfahren der Erzeugung von Phosphatüberzügen mittels wässriger Zinkphosphatlösungen angewendet. Die mit diesem Verfahren auf den behandelten Metalloberflächen erzeugten Phosphatschichten dienen insbesondere zur Erleichterung des Gleitens, zur Vorbereitung für die spanlose Kaltumformung sowie zum Korrosionsschutz und als Lackhaftgrund.

Derartige Phosphatierungslösungen weisen üblicherweise einen pH-Wert zwischen etwa 1,8 und 3,8 auf und enthalten Zink- und Phosphationen als verfahrensbestimmende Komponenten. Außer dem Kation Zink können noch weitere Kationen, z. B. Ammonium, Kalzium, Kobalt, Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium, Magnesium, Mangan, anwesend sein. Zur Beschleunigung der Phosphatschichtbildung werden den Phosphatierungslösungen im allgemeinen Oxidationsmittel, wie Bromat, Chlorat, Nitrat, Nitrit, organische Nitroverbindungen, Perborat, Persulfat oder Wasserstoffperoxid, zugesetzt. Um die Schichtausbildung auf bestimmten Werkstoffen zu optimieren, dienen Zusätze von z. B. Fluorid, Silicofluorid, Borfluorid, Zitrat und Tartrat. Aufgrund der großen Zahl von Einzelkomponenten und ihrer Kombinationsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Zusammensetzungen der Phosphatierungslösungen.

Eine spezielle Ausgestaltung der Phosphatierverfahren stellen die sogenannten Niedrigzink-Verfahren dar. Die hierbei verwendeten Phosphatierungslösungen enthalten Zink in Konzentrationen von nur etwa 0,4 bis 1,7 g/l und erzeugen insbesondere auf Stahl Phosphatschichten mit einem hohen Anteil an Phosphophyllit, der eine bessere Lackhaftung und eine höhere Beständigkeit gegen Lackunterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung bietet als es bei der Erzeugung von Phosphatschichten auf Basis Hopeit aus Phosphatierlösungen mit höherem Zinkgehalt üblich ist. (DE-A-22 32 067, EP-A-15 021, EP-A-39 093, EP-A-56 881, EP-A-64 790, K. Wittel: "Moderne Zinkphosphatierverfahren-Niedrig-Zink-Technik", Industrie-Lackierbetrieb, 5/83, Seite 169 und 6/83, Seite 210).

Eine vergleichsweise neue Entwicklung stellen phosphatierverfahren dar, die in der Fachwelt als Triktion-Verfahren bezeichnet werden. Hierbei handelt es sich um Niedrigzink-Phosphatierverfahren, bei denen durch Mitverwendung von Nickel in z. B. Mengen von 0,3–2,0 g/l und Mangan in Mengen von z. B. 0,5–1,5 g/l Phosphatüberzüge erhalten werden, die sich durch eine erhöhte Alkalibeständigkeit auszeichnen und mithin für die kathodische Elektrotacklackierung, insbesondere von Autokarosserien, von Bedeutung sind.

Speziell für die Phosphatierung von elektrolytisch verzinktem oder schmelztauchverzinktem Stahlband sind Verfahren entwickelt worden, die die Ausbildung einer Phosphatschicht entsprechend dem Triktion-Verfahren innerhalb einer Kontaktzeit von 3–8 sec gestatten. (EP-A-111 246).

Den vorgenannten Phosphatierverfahren ist gemeinsam, daß die Phosphatierungslösung im Tauchen, Fluten oder Spritzen mit den zu behandelnden werkstückober-

flächen in Berührung gebracht wird. Nach erfolgter chemischer Reaktion und Ausbildung der festverwachsenen, kristallinen Phosphatschicht bedarf es zwecks Entfernung von auf der Oberfläche verbleibenden Phosphatierchemikalien einer Spülbehandlung, die üblicherweise in mehreren Stufen durchgeführt wird. Hierdurch fallen Spüllösungen an, die in dieser Form nicht entsorgt werden können, sondern einer Abwasseraufbereitung zugeführt werden müssen.

Es hat zwar diverse Vorschläge gegeben, die Spülwassermengen zu reduzieren oder aber ganz zu eliminieren, so ist beispielsweise die Spülung in einer sogenannten Spülwasserkaskade mit einer erheblichen Reduktion des anfallenden Spülwassers verbunden. Eine Aufarbeitung der auch in verringerter Menge anfallenden Spülwässer ist jedoch unvermeidlich. Zwecks Vermeidung von Spülwässern ist vorgeschlagen worden, ein Zinkphosphatierverfahren anzuwenden, dessen Phosphatierungslösungen in der Weise zusammengesetzt sind, daß sich praktisch alle Komponenten mit Kalziumhydroxid ausfällen lassen. Auf diese Weise wird die Spülwasseraufbereitung wesentlich erleichtert, und gleichzeitig besitzt das Verfahren den Vorzug, daß Wasser mit ausreichend guter Qualität für den Prozeß wiedergewonnen werden kann. (DE-C-23 27 304). Nachteilig bei einer derartigen Verfahrensführung ist jedoch, daß durch die aufgestellte Forderung der Fällbarkeit der Bestandteile der Phosphatierungslösung die Freiheit für die Anpassung der Zusammensetzung der Phosphatierungslösung an die Praxisbedürfnisse stark eingeschränkt ist.

Schließlich sind Verfahren zur Erzeugung eines Konversionsüberzuges bekannt, bei denen nach einer eventuell erforderlichen Reinigung und Wasserspülung Überzugslösungen aufgebracht und anschließend aufgetrocknet werden. Die Applikation der Behandlungslösung kann dabei im Tauchen oder Spritzen mit anschließendem Abquetschen der überschüssigen Lösung oder aber durch Walzenauftrag, bei dem nur die erforderliche Flüssigkeitsmenge auf die Metalloberfläche aufgebracht wird, erfolgen. Die sich an die Aufbringung der Behandlungsflüssigkeit anschließende Auftrocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Im allgemeinen ist es jedoch üblich, höhere Temperaturen anzuwenden, wobei vorzugsweise Temperaturen zwischen 50 und 100°C gewählt werden. Ein derartiges zur Vorbereitung von Metalloberflächen zur anschließenden Beschichtung mit organischen Überzügen bestimmtes Verfahren besteht darin, die Metalloberfläche mit einer Phosphatierungsflüssigkeit zu benetzen, die einen pH-Wert von 1,5 bis 3 aufweist, chromfrei ist und neben Metallphosphat lösliche Molybdat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und/oder Tantalat-Ionen enthält (EP-B-15 020). Dabei kann die kationische Komponente des in der Lösung befindlichen Metallphosphats durch Kalzium, Magnesium, Barium, Aluminium, Zink, Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und/oder Mangan gebildet werden.

Ein Nachteil des zuletzt genannten Verfahrens ist, daß infolge der erforderlichen Zusätze Molydat-, Wolframat-, Vanadat-, Niobat- und der Tantalationen das Verfahren kostenmäßig aufwendiger als die herkömmlichen Phosphatierverfahren ist, ein anderer, daß die erhaltenen Phosphatüberzüge nicht allen heute gestellten Anforderungen, z. B. hinsichtlich Alkalibeständigkeit und damit Resistenz bei einer anschließenden kathodischen Elektrotacklackierung sowie der erwünschten Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in Verbindung

mit einer anschließenden Lackierung, genügen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen bereitzustellen, daß die bekannten, insbesondere vorgenannten Nachteile nicht aufweist, dennoch kostengünstig und einfach in der Durchführung ist und zu qualitativ hochwertigen Phosphatüberzügen führt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente ist,

0,5 bis 8 g/l Nickel

2 bis 20 g/l Mangan

18 bis 170 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )

enthält und einen S-Wert von 0,4 bis 0,8 aufweist, in der Weise benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup> resultiert, wobei die Phosphatierungslösung im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen notwendigerweise 0,5 bis 5 g/l Zink enthält und im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen Zinkionen enthalten kann.

Die vorgenannte Formulierung hinsichtlich des Zinkgehaltes soll zum Ausdruck bringen, daß im Falle der Behandlung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen ein Zinkgehalt in den genannten Konzentrationen unerlässlich ist. Bei der Behandlung von Zink oder Zinklegierungsoberflächen kann die Phosphatierungslösung ebenfalls Zink enthalten, jedoch ist ein Zinkgehalt nicht erforderlich.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, im Falle der Behandlung von Zink oder Zinklegierungen die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die zinkfrei ist. In diesem speziellen Fall stammt die zur Überzugsbildung erforderliche Zinkmenge aus der Oberfläche des behandelten Materials.

Die Benetzung der jeweiligen Metalloberflächen kann z. B. durch Tauchen und anschließendes Abtropfenlassen, durch Übergießen und Abschleudern, durch Bürsten, durch Spritzen mit Preßluft, air-les sowie auf elektrostatischem Wege erfolgen. Eine besonders elegante Methode der Applikation der Phosphatierungslösung erfolgt durch Aufwalzen mit strukturierten oder glatten Walzen im Gleichlauf oder im Gegenlauf.

Die sich an die Benetzung der Metalloberfläche anschließende Trocknung kann im Prinzip bereits bei Raumtemperatur erfolgen. Vorteilhaft ist es jedoch, bei höheren Temperaturen zu arbeiten, weil dadurch die Zeit zur Ausbildung der Phosphatschicht erheblich verkürzt wird. Vorzugsweise erfolgt die Auftrocknung bei Temperaturen zwischen 50 und 200°C, wobei jedoch eine Objekttemperatur von 90°C nicht überschritten werden sollte.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die

0,8 bis 6 g/l Nickel,

3 bis 16 g/l Mangan,

30 bis 140 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )

sowie im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen oder Aluminium oder deren Legierungen 0,8 bis 4 g/l Zink enthält. Die vorgenannte Ausführungsform der Erfindung führt zu besonders qualitativ hochwertigen Phosphatüberzügen.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung zu benetzen, die einen S-Wert von 0,5 bis 0,7 aufweist bzw. die Oberflächen derart mit der Phosphatierungslösung zu benetzen, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,5 bis 2 g/m<sup>2</sup> resultiert.

Die Einstellung des bevorzugten S-Wertes von 0,5 bis 0,7 ist insbesondere bei der Behandlung von Zinkoberflächen mit zinkfreien Phosphatierungslösungen von Bedeutung, da dann der für den Zinkgehalt des Phosphatüberzuges verantwortliche Beizangriff der Phosphatierungslösung auf die Zinkoberfläche besonders optimal verläuft. Die Ausgestaltung der Erfindung mit Einstellung eines Phosphatüberzugsgewichtes von 0,5 bis 2 g/m<sup>2</sup> ermöglicht die Ausbildung des Phosphatüberzuges in besonders kurzer Zeit und zudem von besonders hoher Qualität.

Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatschichten erzeugt, die

0,5 bis 3 Gew.-% Nickel

1,5 bis 8 Gew.-% Mangan

1,0 bis 35 Gew.-% Zink

25 bis 40 Gew.-% Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ ) enthalten.

Damit eine einwandfreie Benetzung mit der Phosphatierungslösung gewährleistet ist, müssen die Metalloberflächen hinreichend rein sein. Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn z. B. Bandmaterial unmittelbar nach der Verzinkung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wird. Falls die Metalloberfläche jedoch beölt oder verschmutzt ist, ist eine Entfettung bzw. Reinigung mit Hilfe an sich bekannter Verfahren vorzuschalten und anschließend zu spülen.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Phosphatierungslösung wird zweckmäßigerweise mit einer Temperatur im Bereich von 20 bis 80°C eingesetzt. Die Menge der Lösung liegt in der Regel zwischen 2 und 10 ml pro m<sup>2</sup> Metalloberfläche. Die Auftrocknung erfolgt — sofern sie unter Wärmeeinwirkung geschieht — praktisch unverzüglich nach dem Benetzen der Oberfläche, d. h. nach einer Einwirkzeit von etwa 0,5 bis 5 sec.

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, das in der Lage ist, Phosphatüberzüge in Sekundenschnelle zu erzeugen. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten Verfahren liegt darin, daß eine aktivierende Vorbehandlung vor der Phosphatierung entfallen kann. Die erzeugten Phosphatüberzüge sind insbesondere von hoher Qualität hinsichtlich der Haftvermittlung von nachträglich auf gebrachten Lacken, Kunststoffen oder Klebern. Sie gleichen in ihrer Qualität den mit Hilfe des sog. Triktion-Verfahrens erzeugten Phosphatschichten. Dies ist insofern überraschend als die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Phosphatüberzüge in der Regel amorph sind, wohingegen die nach dem Triktion-Verfahren gebildeten Schichten stets kristallin sind.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Erfindung besteht darin, daß phosphatschichten erzeugt werden, die das Umformverhalten der so behandelten Metalle deutlich verbessert, ohne daß dadurch die Schweißbarkeit

wesentlich beeinträchtigt wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Phosphatüberzüge sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die anschließende Lackierung, insbesondere die Elektrotauchlackierung.

Von besonders herausragender Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren für seine Anwendung auf die Phosphatierung von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern. Unter der Bezeichnung verzinktes oder legierungsverzinktes Stahlband werden Bänder verstanden, die eine Auflage von Elektroytzink (ZE), Feuerzink (Z), Legierungen auf Basis Zink/Nickel (ZNE), Zink/Eisen (ZF) oder Zink/Aluminium (ZA bzw. AZ) aufweisen. Zu letzteren werden üblicherweise auch Legierungen mit z. B. 55 Gew. -% Al und 45 Gew. -% Zn gezählt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Die in den Beispielen bestimmten Werte für Freie Säure und Gesamtsäure werden wie folgt bestimmt:

Zur Bestimmung der Freien Säure wird 1 ml Badlösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit destilliertem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von  $K_3(Co(CN)_6)$  oder  $K_4(Fe(CN)_6)$  zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit n/10 NaOH bis zum Umschlag von rosa nach gelb titriert. Die verbrauchten ml n/10 NaOH ergeben die Freie Säure. Es entspricht 1 ml n/10 Natronlauge 7,098 mg freies  $P_2O_5$ .

Die Gesamtpunktezahl (GS) wird ermittelt, indem 1 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot titriert wird. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml n/10 Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezahl.

Der sogenannte S-Wert ergibt sich durch Division der Freien Säure durch das Gesamt- $P_2O_5$ . Hierbei wird das Gesamt- $P_2O_5$  bestimmt, indem im Anschluß an die Ermittlung der Freien Säure die Titrationslösung nach Zugabe von 20 ml 30-%-iger neutraler Kaliumoxalatlösung gegen Phenolphthalein als Indikator bis zum Umschlag von farblos nach rot mit n/10 NaOH titriert wird. Der Verbrauch an ml n/10 NaOH zwischen dem Umschlag mit Dimethylgelb und dem Umschlag mit Phenolphthalein ergibt das Gesamt- $P_2O_5$ . (Vgl. W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen" Eugen G. Leuze-Verlag 1988, S. 300ff)

#### Beispiel 1

Unmittelbar im Anschluß an die Schmelztauchverzinkung von Stahlband wurde auf die noch 35°C warme Bandoberfläche eine Phosphatierungslösung aufgebracht, die folgende Bestandteile — in vollentsalztem Wasser aufgelöst — enthielt.

Phosphat: 69 g/l (berechnet als  $P_2O_5$ )  
Mangan: 7,5 g/l  
Nickel: 2,7 g/l

Die Phosphatierungslösung hatte eine Temperatur von 25°C, einen pH-Wert von 1,7 und einen S-Wert von 0,6. Es betrugen der Gehalt an Freier Säure 5,9 ml, an Gesamtsäure 17,1 ml.

Die Application der Phosphatierungslösung erfolgte mit Hilfe einer Walzenbeschichtungsmaschine (Rollcoater), wie sie auch zur Bandlackierung verwendet wird. Der hierbei aufgetragene Naßfilm von 5 ml Phosphatierungslösung pro  $m^2$  Metalloberfläche wurde nach einer Einwirkzeit von 2 sec in einem Durchlaufofen bei 200°C aufgetrocknet. Beim Verlassen des Ofens hatte das Band eine Objekttemperatur von 60°C.

Der aufgetragene Phosphatüberzug war gleichmäßig, geschlossen und hatte ein Trockenschichtgewicht von 1,1 g/ $m^2$ . Er enthielt 30 Gew.-%  $P_2O_5$ , 20 Gew.-% Zink, 3,5 Gew.-% Mangan und 1,4 Gew.-% Nickel.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Phosphatüberzug versehene Band zeigte ein hervorragendes Verhalten bei der Vorformung, sowohl im lackierten als auch im unlackierten Zustand. Auch entsprachen die Haftungs- und Korrosionsschutzwerte von nachträglich aufgetragenen organischen Beschichtungen den heute üblichen Anforderungen.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierte Band kann auch den im Automobilwerk üblichen Verfahrensgang durchlaufen. Das heißt, es können zunächst in üblicher Weise die einzelnen Karosserieteile geformt und durch Schweißen unter Ausbildung der Karosserie zusammengesetzt werden und danach die Behandlungsanlage Reinigen-Spülen-Aktivieren-Phosphatieren-Spülen-Nachspülen passieren. Hierbei erfolgt die Phosphatierung während einer Behandlungszeit von 3,5 min und einer Temperatur der Phosphatierungslösung von 52°C. Die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung ist:

14 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )  
1,4 g/l Zink  
1,0 g/l Mangan  
1,0 g/l Nickel  
70 mg/l Natriumnitrit  
185 mg/l freies Fluorid.

Der Gehalt an Freier Säure lag bei 1,5, der an Gesamtsäure bei 27,8 Punkten jeweils unter Verwendung einer Badprobe von 10 ml gemessen. Der S-Wert war auf 0,08 eingestellt.

Der auf diese Weise erzeugte Phosphatüberzug hat ein Flächengewicht von 2,56 g/ $m^2$  und enthielt 31 Gew.-%  $P_2O_5$ , 35 Gew.-% Zink, 6,4 Gew.-% Mangan, 1,7 Gew.-% Nickel. Im Anschluß an die Phosphatierbehandlung werden die Karosserien zunächst mit einem kathodischen Elektrotauchlack und anschließend mit dem üblichen Automobil-Lackaufbau versehen.

Probebleche, mit denen der vorgenannte Verfahrensgang simuliert wurde, wurden folgenden Prüfungen unterworfen:

Steinschlag-Test plus VDA-Wechseltest  
Freibewitterung  
Gitterschnitt plus 240 h  
Schwitzwasser-Konstantklima-Test.

Die Tests ergaben, daß die Ergebnisse in jedem Punkt den gestellten Erwartungen entsprachen. Insbesondere zeigte sich, daß die Phosphatierung in der 1. Stufe zu gleich guten Ergebnissen führte wie die Phosphatierung nach den herkömmlichen Triktion-Verfahren.

#### Beispiel 2

Auf eine elektrolytisch verzinkte Bandoberfläche wurde mit Hilfe eines Rollcoaters eine Phosphatierungslösung mit einer Temperatur von 27°C aufge-

bracht, die folgende Zusammensetzung hatte:

Phosphat: 134 g/l (berechnet als  $P_2O_5$ )  
Mangan: 14,8 g/l  
Nickel: 5,42 g/l.

Die Lösung hatte einen S-Wert von 0,62, einen Gehalt an Freier Säure von 10,3 und einen solchen von Gesamtsäure von 29,7 (bezogen auf eine Badprobe von 1 ml). Der Naßfilm der Lösung auf der Bandoberfläche betrug 10 3 ml/m<sup>2</sup>.

Nach dem Trocknen des Naßfilms bei einer Ofentemperatur von 200°C wurde ein gleichmäßiger geschlossener Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht von 1,6 g/m<sup>2</sup> erhalten.

Eine Überprüfung des Phosphatüberzuges bezüglich Zusammensetzung, Verformbarkeit, Schweißbarkeit, Haftung und Korrosionsschutz nachträglich aufgebracht organischer Lacküberzüge zeigte Ergebnisse, die sonst mit Hilfe der herkömmlichen Phosphatiervverfahren entsprechend dem Triktion-Verfahren erzeugt werden können.

### Beispiel 3

Auf eine gereinigte und gespülte Bandoberfläche aus Stahl wurde mit Hilfe eines Walzenstuhls bei Raumtemperatur ein Naßfilm von 5 ml/m<sup>2</sup> einer Phosphatierungslösung aufgebracht, die folgende Zusammensetzung hatte:

134 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )  
14,8 g/l Mangan  
5,42 g/l Nickel  
3,33 g/l Zink.

Die Lösung hatte einen S-Wert von 0,56, einen Gehalt an Freier Säure von 9,4 und einen Gehalt an Gesamtsäure von 29,2 (bezogen auf 1 ml Badprobe).

Nach dem Trocknen des Naßfilms bei einer Temperatur von 150°C wurde ein gleichmäßiger und geschlossener Phosphatüberzug mit einem Schichtgewicht von 1,0 g/m erhalten, der folgende Zusammensetzung hatte:

37 Gew.-%  $P_2O_5$ ,  
4,2 Gew.-% Mangan,  
1,6 Gew.-% Nickel,  
2,1 Gew.-% Zink.

Eine Überprüfung des Phosphatüberzuges bezüglich Haftung und Korrosionsschutz nachträglich aufgebracht organischer Lacküberzüge zeigte, daß die gestellten Anforderungen voll erfüllt werden.

### Beispiel 4

Auf die Oberfläche gereinigter und gespülter Aluminiumbleche der Legierung AlMgSi wurden bei Raumtemperatur 6 ml/m<sup>2</sup> der Phosphatierungslösung aus Beispiel 3 mit Hilfe einer Walze aufgebracht und der Naßfilm bei 150°C während einer Dauer von 15 sec in einem Umluftofen aufgetrocknet. Die trockene Phosphatschicht hatte ein Flächengewicht von 1,95 g/m<sup>2</sup> und eine Zusammensetzung von 37 Gew.-%  $P_2O_5$ , 3,9 Gew.-% Mangan, 1,5 Gew.-% Nickel und 1,9 Gew.-% Zink. Auch hier waren die Eigenschaften der Phosphatschicht hinsichtlich Haftung und Korrosionsschutz in Verbindung mit einem anschließend aufgetragenen Überzug den Er-

wartungen entsprechend.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Oberflächen von Zink, Eisen, Aluminium oder deren Legierungen durch Benetzen mit einer 2-wertige Kationen und Phosphat enthaltenden Phosphatierungslösung und anschließendes Auftrocknen des Flüssigkeitsfilms, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente ist,

0,5 bis 8 g/l Nickel  
2 bis 20 g/l Mangan  
18 bis 170 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )

enthält und einen S-Wert von 0,4 bis 0,8 aufweist, in der Weise benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,3 bis 3,0 g/m<sup>2</sup> resultiert, wobei die Phosphatierungslösung im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen notwendigerweise 0,5 bis 5 g/l Zink enthält und im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen Zink enthalten kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Zink oder Zinklegierungen eine Phosphatierungslösung einsetzt, die zinkfrei ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die

0,8 bis 6 g/l Nickel  
3 bis 16 g/l Mangan  
30 bis 140 g/l Phosphat (berechnet als  $P_2O_5$ )

sowie im Falle der Phosphatierung von Oberflächen aus Eisen, Aluminium oder deren Legierungen 0,8 bis 4 g/l Zink enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen mit einer Phosphatierungslösung benetzt, die einen S-Wert von 0,5 bis 0,7 aufweist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen derart mit der Phosphatierungslösung benetzt, daß nach dem Auftrocknen ein Phosphatschichtgewicht von 0,5 bis 2 g/m<sup>2</sup> resultiert.

6. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 auf die Phosphatierung von verzinktem oder legierungsverzinktem Stahlband.

- Leerseite -